

Sensing element especially for lambda sensor

Patent number: DE19817012
Publication date: 1998-12-03
Inventor: JACH OLAF (DE)
Applicant: BOSCH GMBH ROBERT (DE)
Classification:
- **international:** G01N27/417; F02D41/14
- **europaean:** G01N27/416D; G01N27/417C
Application number: DE19981017012 19980417
Priority number(s): DE19981017012 19980417; DE19971022290 19970528; DE19981013919 19980328

Also published as

 JP110446

Abstract of DE19817012

A sensing element, for threshold current sensors used to determine the lambda value of gas mixtures, especiall engine exhaust gases, has a ceramic support bearing internal and external pump electrodes, the internal pump electrode (8) being located in a diffusion channel (10) delimited by a diffusion barrier (7) and a gas access hole being provided through the support and the diffusion barrier (7) perpendicular to the support surface. The novelt that the diffusion resistance of the diffusion barrier (7) can be linearly adjusted by alteration of the access hole (5) diameter. Also claimed is a method of calibrating the above sensing element, involving measuring the pump cur of a sensing element having a pre-defined access hole diameter at a chosen pump voltage and then relating the measured pump current value to the access hole diameter and to the optimal pump current, the calibration being carried out during production of the sensing element.



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 198 17 012 A 1

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/417
F 02 D 41/14

21 Aktenzeichen: 198 17 012.2
22 Anmeldetag: 17. 4. 98
43 Offenlegungstag: 3. 12. 98

DE 198 17 012 A 1

56 Innere Priorität:

197 22 290. 0 28. 05. 97
198 13 919. 5 28. 03. 98

71 Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

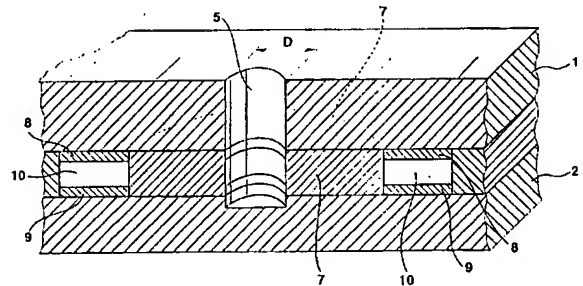
72 Erfinder:

Jach, Olaf, 71034 Böblingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Sensorelement für Grenzstromsonden zur Bestimmung des Lambda-Wertes von Gasgemischen und Verfahren zu dessen Kalibrierung

57 Es wird ein Sensorelement für Grenzstromsonden zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen sowie ein Verfahren zur Kalibrierung von Sensorelementen vorgeschlagen. Das Sensorelement weist auf einem Keramikkörper angeordnete innere und äußere Pumpelektroden auf, wobei die innere Pumpelektrode in einem durch eine Diffusionsbarriere begrenzten Diffusionskanal angeordnet ist und wobei ein Gaszutrittsloch im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche des Keramikträgers durch den Keramikträger und die Diffusionsbarriere geführt ist. Über eine gezielte Änderung des Durchmessers des Gaszutrittsloches ist der Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere im wesentlichen linear einstellbar. Die Kalibrierung erfolgt über die Auswahl mindestens eines Sensorelementes einer Produktionscharge, bei welchem mittels eines ausgewählten Pumpstromes die Pumpspannung gemessen wird, woraus aus den Abweichungen von den idealen Werten über eine einfache Dreisatzrechnung der optimale Durchmesser des Gaszutrittsloches eingestellt werden kann.



DE 198 17 012 A 1

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement, insbesondere ein planares Sensorelement, nach der Gattung des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Kalibrierung von derartigen Sensorelementen nach der Gattung des Anspruchs 4.

Bei Sensorelementen, die nach dem Diffusionsgrenzstromprinzip arbeiten, wird der Diffusionsgrenzstrom bei einer konstanten, an den beiden Elektroden des Sensorelementes anliegenden Spannung gemessen. Dieser Diffusionsgrenzstrom ist in einem bei Verbrennungsvorgängen entstehenden Abgas von der Sauerstoffkonzentration so lange abhängig, wie die Diffusion des Gases zur sogenannten Pumpelektrode die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion bestimmt. Es ist bekannt, derartige, nach dem polarographischen Meßprinzip arbeitende Sensoren in der Weise aufzubauen, daß sowohl Anode als auch Kathode dem zu messenden Gas ausgesetzt sind, wobei die Kathode eine Diffusionsbarriere aufweist, um ein Arbeiten im Diffusionsgrenzstrombereich zu erzielen. Die bekannten Grenzstromsensoren dienen in der Regel zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen, der das Verhältnis von Gesamtsauerstoff zum zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs benötigten Sauerstoff des, beispielsweise in einem Zylinder, verbrennenden Luft-Kraftstoff-Gemisches bezeichnet, wobei der Sensor den Sauerstoffgehalt des Abgases über eine Grenzstrommessung mit einer in einem vorgegebenen Bereich liegenden Pumpspannung anzeigt.

Aufgrund einer vereinfachten und kostengünstigen Herstellungsweise hat sich in der Praxis in den letzten Jahren die Herstellung von Sensorelementen in Keramikfolien- und Siebdrucktechnik als vorteilhaft erwiesen. In einfacher und rationeller Weise lassen sich planare Sensorelemente ausgehend von plättchen- oder folienförmigen sauerstoffleitenden Festelektrolyten, bestehend zum Beispiel aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid, herstellen, die beidseitig mit je einer inneren und äußeren Pumpelektrode und mit der zugehörigen Leiterbahn beschichtet werden. Die innere Pumpelektrode befindet sich dabei in vorteilhafter Weise im Randbereich eines Diffusionskanales, durch den das Meßgas zugeführt wird, und der als Gasdiffusionswiderstand dient.

Aus der DE-OS 35 43 759 sowie der EP-OS 0 142 993 und dem EP 0 194 082 B1 sind ferner Sensorelemente und Detektoren bekannt, denen gemein ist, daß sie jeweils eine Pumpzelle und eine Sensorzelle aufweisen, die aus plättchen- oder folienförmigen sauerstoffleitenden Festelektrolyten und zugleich hierauf angeordneten Elektroden bestehen und einen gemeinsamen Diffusionskanal aufweisen.

Problematisch an den Sensorelementen des beschriebenen Typs war bislang, daß das Sensorelement, welches aus plättchen- oder folienförmigen Elementen aufgebaut ist, eine gedruckte Diffusionsbarriere enthält, deren Schichtdicke natürlichen Prozeßschwankungen, bedingt durch die Herstellungstechnologie, insbesondere durch die Endsinterung, unterliegt. Damit werden unerwünschte Schwankungen des Pumpstromes hervorgerufen. Es war bislang nicht in befriedigender und kostengünstiger Weise möglich, größere Mengen von Sensorelementen mit Diffusionsbarrieren konstanter Eigenschaften herzustellen, so daß bei jeder Prozeßcharge der Pumpstrom schwankte und erneut in aufwendiger Weise eingestellt werden mußte.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement hat den Vorteil, daß über eine gezielte Änderung des Durchmessers des Gaszutrittsloches der Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere linear einstellbar ist. Durch die Verwendung eines nachträglich eingebrachten Gaszutrittsloches kann so gezielt der Diffusionswiderstand entsprechend den Anforderungen in einfacher Weise eingestellt werden.

In vorteilhafter Weise wird als Verfahren zur Kalibrierung eines Sensorelementes die Kalibrierung während des Herstellungsverfahrens des Sensorelements durchgeführt, so daß noch am Grünkörper vor dem endgültigen Sintern in einfacher Weise die Kalibrierung vorgenommen werden kann. Damit erfolgt nahezu parallel zu den Prozeßschritten eine Kalibrierung, so daß die Fertigprodukte nicht mehr aufwendig und umständlich nachbearbeitet werden müssen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen ausgeführt.

In bevorzugter Ausführung erfolgt die Variation des Durchmessers des Gaszutrittsloches mechanisch oder durch Laserbohren, wobei im letzteren Fall in besonders einfacher und eleganter Weise auch ein Bohren nach dem Sintern ermöglicht wäre.

In vorteilhafter Weise erfolgt das Messen des Pumpstroms eines Sensorelementes bei einem vorher definierten Durchmesser des Gaszutrittsloches bei einer vorher gewählten Pumpspannung. Anschließend wird der gemessene Pumpstrom mit dem Durchmesser des Gaszutrittsloches und dem optimalen Pumpstrom in Relation gesetzt. Dies ist möglich, da in erster Näherung folgende Beziehung gilt:

$$d_B \approx I_p$$

wobei d_B der Bohrungsdurchmesser des Gaszutrittsloches ist und I_p der Pumpstrom.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, das Sensorelement über die Variation des Bohrungsdurchmessers genauer abzugleichen, um die Zielwerte des Pumpstromes einzustellen.

Bevorzugt wird aus einer Charge identischer, nicht gesinteter Sensorelemente ohne Gaszutrittsloch mindestens ein Sensorelement ausgewählt. Damit kann mittels eines einzigen Sensorelementes eine gesamte Charge von mehreren hundert oder tausend Stück von nicht gesinterten Sensorelementen vor der endgültigen Sinterung kalibriert werden.

In bevorzugter Weise wird aus diesem ausgewählten Sensorelement ein Gaszutrittsloch mit einem definierten Durchmesser angebracht, der in etwa mit einem Pumpstrom von 4,8 mA übereinstimmt.

Anschließend wird das ausgewählte Sensorelement mit dem definierten Durchmesser des angebrachten Gaszutrittsloches gesintert, so daß damit die theoretischen Grundeigenschaften der gesamten Charge von Sensorelementen charakterisiert werden können.

In besonders vorteilhafter Ausführung wird bei diesem ausgewählten gesinterten Sensorelement anschließend der Pumpstrom bei einer vorgewählten Pumpspannung, vorzugsweise 1000 mV, gemessen. Damit kann der Wert des gemessenen Pumpstromes mit dem Zielwert und dem Durchmesser des Gaszutrittsloches über die obige Näherung relational abgeglichen werden. Die Relation zwischen gemessenem Pumpstrom und dem angestrebten Zielwert ergibt sich aus einer einfachen Dreisatzrechnung, so daß mittels eines einfachen mathematischen Verfahrens der optimale Durchmesser des Gaszutrittsloches der gesamten Charge von Sensorelementen ermittelt werden kann. 5

In einem bevorzugten Verfahrensschritt wird nun das Gaszutrittsloch mit dem erhaltenen optimierten Durchmesser bei der restlichen Charge nicht gesinteter Sensorelemente angebracht, so daß in diesem einfachen Verfahren die gesamte Charge nicht gesinteter Sensorelemente an den optimierten Pumpstrom angepaßt werden kann. 10

Zeichnung

Die Erfindung ist anhand der Zeichnungen dargestellt und in der Beschreibung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt einen Teil eines Sensorelement im Querschnitt. 15

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Die Figur zeigt eine schematische, stark vergrößerte Darstellung eines Schnittes durch eine von mehreren möglichen in Keramikfolien- und Siebdrucktechnik herstellbare, vorteilhafte Ausführungsform eines Sensorelementes, welches eine nach dem Grenzstromprinzip arbeitende Pumpzelle und eine Konzentrationszelle (Nernst-Zelle) aufweist. Dieser Aufbau stellt jedoch keine Beschränkung der Erfindung auf diese Ausführungsform dar. Die Erfindung ist ebenso bei Pumpzellen ohne Zusammenwirken mit einer Konzentrationszelle anwendbar. Das Sensorelement besteht im wesentlichen aus vier zusammenlamierten Festelektrolytfolien, von denen nur zwei obere Festelektrolytfolien 1, 2 dargestellt sind. Das Sensorelement hat darüberhinaus ein zentrales Gaszutrittsloch 5. Eine ringförmig um das Gaszutrittsöffnung 5 angeordnete äußere Pumpelektrode ist nicht dargestellt. In einem Diffusionskanal 10 ist eine Diffusionsbarriere 7 vor einer inneren Pumpelektroden 8 und einer Meßelektrode 9 der Konzentrationszelle angeordnet. Eine Luftreferenzelektrode, die zusammen mit der Meßelektrode 9 die Konzentrationszelle bildet, ist ebenfalls nicht dargestellt. Die Elektroden 9 reichen nicht bis an das Gaszutrittsloch 5, so daß ein vereinfachter Abgleich durch die vorliegende Diffusionsbarriere 7 möglich ist. Die Elektroden 8 und 9 sind ringförmig um das Gaszutrittsloch 5 und die Gasdiffusionsbarriere 7 angeordnet. 20 25 30

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Sensorelements werden geeignete sauerstoffionenleitende Festelektrolyte, insbesondere auf der Basis von ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , oder ThO_2 verwendet. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Plättchen und Folien aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) erwiesen. Die Plättchen und Folien haben dabei vorzugsweise eine Dicke von 0,25 bis 0,3 mm. Die Pumpelektroden bestehen vorzugsweise aus einem Metall der Platingruppe, insbesondere Platin, oder aus Legierungen von Metallen der Platingruppe oder Legierungen von Metallen der Platingruppe mit anderen Metallen. Sie können ein keramisches Stützgerüstmaterial, zum Beispiel YSZ-Pulver, mit einem Volumenanteil von beispielsweise 40 Vol.-% enthalten. Sie sind porös und weisen eine Dicke von beispielsweise 8 bis 15 μm auf. Die zu den Pumpelektroden gehörenden, nicht dargestellten Leiterbahnen bestehen vorzugsweise ebenfalls aus Platin oder einer Platinlegierung des beschriebenen Typs. Pumpelektroden und Leiterbahnen können mittels bekannter Verfahren auf den Festelektrolytträger aufgebracht werden, beispielsweise durch Siebdruck oder andere bekannte Verfahren. Zwischen der äußeren, nicht dargestellten Pumpelektrode und einer ebenfalls nicht dargestellten Spannungsquelle, die über eine Leiterbahn verbunden sind und dem Festelektrolytträger befindet sich in der Regel eine Isolationsschicht, zum Beispiel aus Al_2O_3 . Sie kann beispielsweise eine Stärke von etwa 15 μm haben. Die Vereinigung der einzelnen, das Sensorelement bildenden Folien oder Plättchen erfolgt vermittels in der Keramikfolien- und Siebdrucktechnik üblichen Verfahrens, bei dem die Folien zusammengefügt und auf Temperaturen von etwa 100°C erhitzt werden. Dabei kann gleichzeitig das Gaszutrittsloch 5 vorbereitet werden. In vorteilhafter Weise wird dieses in Folie 1 eingebracht, beispielsweise durch eine Theobrominsiebdruckschicht, wobei das Theobromin beim späteren Sinterprozeß verdampft. Zur Erzeugung des Diffusionskanals 10 sind ebenfalls Thermalrußpulver, die beim Sinterprozeß ausbrennen, verwendbar oder Ammoniumcarbonat, das verdampft. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf einen planaren Sensortyp begrenzt, sondern es sind sämtliche Ausführungsformen planarer Sensorelemente mit Gaszutrittsloch damit kalibrierbar. 35 40 45 50

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand eines Beispiels erläutert.

Es wird eine komplette Charge Sensorelemente bis vor dem Sinterprozeß hergestellt. Anschließend erfolgt die Auswahl eines Sensorelementes aus der Charge, bei dem ein Gaszutrittsloch 5 angebracht wird, welches einen vorgewählten Durchmesser, beispielsweise von ca. 0,5 mm aufweist. Anschließend wird dieses Sensorelement endgesintert. Nach dem Sinterprozeß wird dieses Sensorelement in Hinblick auf sein Pumpstromverhalten gemessen. Anhand dieser Messung kann nun der Bohrungsdurchmesser für die restliche Charge an Sensorelementen berechnet werden. Das ausgewählte Sensorelement weist beispielsweise bei einem Bohrungsdurchmesser des Gaszutrittsloches von $d_B = 0,4$ mm einen Pumpstrom I_d von $I_d = 3,65$ mA bei einer vorgegebenen Pumpspannung U_p von $U_p = 1000$ mV auf. Die Schichtdicke der Diffusionsbarriere beträgt beispielsweise $h = 0,05$ mm. 55 60

Für die Mantelfläche des Gaszutrittsloches gilt deshalb:

$$\begin{aligned} A_{0,4} &= 2 \cdot \pi \cdot r_B \cdot h \\ A_{0,4} &= 2 \cdot 3,14 \cdot 0,2 \text{ mm} \cdot 0,05 \text{ mm} \\ A_{0,4} &= 0,0625 \text{ mm}^2 \\ \text{da: } A_{0,4} &\cong I_{p0,4} \\ \text{gilt: } 0,0625 \text{ mm}^2 &\cong 3,65 \text{ mA} \end{aligned}$$

65

Gewünscht ist ein optimaler Pumpstrom $I_{P(opt)} = 4,8$ mA. Über eine Dreisatzrechnung ergibt sich aus dem obigen Wert eine optimale Fläche des Gaszutrittsloches: $A_{(opt)} = 0,0819 \text{ mm}^2$. Es folgt daher:

$$A_{(opt)} = 2 \cdot \pi \cdot r_{opt} \cdot h$$

und damit:

$$r_{opt} = \frac{A_{(opt)}}{2 \cdot \pi \cdot h} = \frac{0,0819 \text{ mm}^2}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,05 \text{ mm}} = \frac{0,0819 \text{ mm}^2}{0,314 \text{ mm}}$$

woraus folgt: $r_{(opt)} = 0,262 \text{ mm}$

$r_{(opt)}$ ist somit der errechnete optimale Bohrungsradius, d. h. der Bohrungsdurchmesser $d_{(opt)}$ beträgt 0,524 mm.

Die anderen, nicht gesinterten Sensorelemente der Charge können demzufolge um den berechneten Radius korrigiert werden. Da die Korrektur noch auf den Grünkörpern erfolgt, erfolgt die Korrektur in einfacher und nicht aufwendiger Weise, außerdem fällt nach dem Endsintern kein Ausschuß aufgrund eines falschen Diffusionsgrenzstroms mehr an, der von einem falschen Gaszutrittslochdurchmesser herrührt.

Patentansprüche

1. Sensorelement für Grenzstromsonden zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit auf einem Keramikträger angeordneten inneren und äußeren Pumpelektroden, wobei die innere Pumpelektrode in einem durch eine Diffusionsbarriere begrenzten Diffusionskanal angeordnet ist und wobei ein Gaszutrittsloch im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche des Keramikträgers durch den Keramikträger und die Diffusionsbarriere geführt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß über eine gezielte Änderung des Durchmessers des Gaszutrittsloches der Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere im wesentlichen linear einstellbar ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere kreisringförmig ausgebildet ist, daß im Diffusionskanal in Diffusionsrichtung des Gasgemisches hinter der Diffusionsbarriere zumindest der größte Teil der inneren Pumpelektrode angeordnet ist und daß über den Durchmesser des Gaszutrittsloches die radiale Ausdehnung der kreisringförmigen Diffusionsbarriere variierbar ist.
3. Sensorelement nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Variation des Durchmessers des Gaszutrittsloches mechanisch oder durch Laserbohren erzeugbar ist.
4. Verfahren zur Kalibrierung eines Sensorelementes für Grenzstromsensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch:
Messen des Pumpstromes eines Sensorelementes bei einem vorher definierten Durchmesser des Gaszutrittsloches bei einer gewählten Pumpspannung und anschließend in Relation setzen des Wertes des gemessenen Pumpstromes mit dem Durchmesser des Gaszutrittsloches und dem optimalen Pumpstrom, wobei die Kalibrierung während des Herstellungsverfahrens des Sensorelementes erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Charge identischer, nicht gesintert Sensorelemente ohne Gaszutrittsloch hergestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Sensorelement aus der Charge ausgewählt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gaszutrittsloch mit einem definierten Durchmesser an dem ausgewählten Sensorelement angebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgewählte Sensorelement gesintert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß an dem ausgewählten gesinterten Sensorelement der Pumpstrom bei einer vorgewählten Pumpspannung gemessen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert des gemessenen Pumpstromes mit dem Zielwert und dem Durchmesser des Gaszutrittsloches relational abgeglichen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem relationalen Abgleich der optimierte Durchmesser des Gaszutrittsloches erhalten wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gaszutrittsloch mit dem erhaltenen optimierten Durchmesser bei der restlichen Charge nicht gesintert Sensorelemente angebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem Gaszutrittsloch versehenen Sensorelemente gesintert werden.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sensorelemente in Laminat- und/oder Drucktechnik hergestellt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

